

(c)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-047641

(43)Date of publication of application : 20.02.1996

(51)Int.Cl.

B01J 27/051  
B01J 23/88  
C07C 51/235  
C07C 57/055  
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-134165

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1995

(72)Inventor : TANIMOTO MICHIO  
KAWAJIRI TATSUYA  
YUNOKI HIROMI  
AOKI YUKIO

(30)Priority

Priority number : 06118228 Priority date : 31.05.1994 Priority country : JP

## (54) CATALYST FOR PRODUCTION OF ACRYLIC ACID AND PRODUCTION OF ACRYLIC ACID USING THE CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for production of acrylic acid by gaseous phase contact oxidation of acrolein or acrolein-contg. gas, and to provide the production method of acrylic acid using this catalyst.

CONSTITUTION: This catalyst is used to produce acrylic acid by oxidation of acrolein or acrolein-contg. gas in a gas phase with molecular oxygen or molecular oxygen-contg. gas. The catalyst for production of acrylic acid contains multiple oxides containing Mo and V as the essential component for the production of acrylic acid by gaseous phase contact oxidation of acrolein and contains a solid acid having  $\leq -11.93$  of acidity.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-47641

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B01J 27/051	Z			
23/88	Z			
C07C 51/235		9450-4H		
57/055	A	9450-4H		
// C07B 61/00	300			

審査請求 未請求 請求項の数 13 0L (全15頁)

(21) 出願番号	特願平7-134165	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成7年(1995)5月31日		株式会社日本触媒
(31) 優先権主張番号	特願平6-118228		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(32) 優先日	平6(1994)5月31日	(72) 発明者	谷本 道雄
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
			の1 株式会社日本触媒触媒研究所内
		(72) 発明者	川尻 達也
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
			の1 株式会社日本触媒触媒研究所内
		(72) 発明者	柚木 弘己
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
			の1 株式会社日本触媒触媒研究所内
		(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸製造用触媒およびこの触媒を用いたアクリル酸の製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 アクロレインまたはアクロレイン含有ガスを気相接触酸化してアクリル酸を製造するためのアクリル酸製造用触媒およびこの触媒を用いたアクリル酸の製造方法を提供する。

【構成】 アクロレインまたはアクロレイン含有ガスを気相にて分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより酸化してアクリル酸を製造するための触媒であって、

(A) MoおよびVを必須成分とするアクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸製造用複合酸化物、および

(B) 酸強度が $-11.93$ 以下の固体酸を含有してなるアクリル酸製造用触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクロレインまたはアクロレイン含有ガスを気相にて分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより酸化してアクリル酸を製造するための触媒であって、

(A) モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする、アクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸製造用複合酸化物、および (B) 酸強度 ( $H_0$ ) が  $-11.93$  以下 ( $H_0 \leq -11.93$ ) の固体酸を含有してなるアクリル酸製造用触媒。

【請求項 2】 成分 (A) が一般式 (1) :

$Mo, V, W, Cu, X, O,$

(式中、 $Mo$  はモリブデン、 $V$  はバナジウム、 $W$  はタングステン、 $Cu$  は銅、 $X$  は  $Mg, Ca, Sr$  および  $Ba$  よりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、そして  $O$  は酸素であり、 $a, b, c, d, e$  および  $g$  はそれぞれ  $Mo, V, W, Cu, X$  および  $O$  の原子比を示し、 $a = 12$  とするとき、 $2 \leq b \leq 14, 0 \leq c \leq 12, 0 < d \leq 6, 0 \leq e \leq 3$  であり、 $g$  は各々の元素の酸化状態によって定まる数値である) で表される複合酸化物である請求項 1 に記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 3】 成分 (A) が一般式 (2) :

$Mo, V, W, Cu, X, Y, O,$

(式中、 $Mo$  はモリブデン、 $V$  はバナジウム、 $W$  はタングステン、 $Cu$  は銅、 $X$  は  $Mg, Ca, Sr$  および  $Ba$  よりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $Y$  は  $Ti, Zr, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Nb, Sn, Sb, Pb$  および  $Bi$  よりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、そして  $O$  は酸素であり、 $a, b, c, d, e, f$  および  $g$  はそれぞれ  $Mo, V, W, Cu, X, Y$  および  $O$  の原子比を示し、 $a = 12$  とするとき、 $2 \leq b \leq 14, 0 \leq c \leq 12, 0 < d \leq 6, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3$  であり、 $g$  は各々の元素の酸化状態によって定まる数値である) で表される複合酸化物である請求項 1 に記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 4】 成分 (B) が  $SO_4$  / 周期律表第 I V 族金属酸化物超強酸である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 5】 周期律表第 I V 族金属がジルコニウム、チタニウム、スズおよびハフニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 4 に記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 6】 成分 (B) が  $SO_4$  / 酸化鉄超強酸である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 7】 成分 (B) が  $SO_4$  / 酸化ケイ素超強酸である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 8】 成分 (B) が  $SO_4$  / 酸化アルミニウム超強酸である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 9】 成分 (B) が酸化タングステン、酸化モリブデンまたはタングステン-モリブデン複合酸化物 / 酸化ジルコニウム超強酸である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 10】 成分 (B) が酸化タングステン / 酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、またはスズ、チタニウムおよび鉄よりなる群から選ばれる少なくとも 2 種の元素の複合酸化物超強酸である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 11】 成分 (B) がリンタングステン酸および / またはそのアルカリ金属塩超強酸である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 12】 成分 (A) に対する成分 (B) の割合 (酸化物換算) が  $0.1 \sim 30$  重量%である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 13】 アクロレインまたはアクロレイン含有ガスを気相にて分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより酸化してアクリル酸を製造する気相接触酸化反応において、該反応を請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒の存在下に行うことよりなるアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル酸製造用触媒およびこの触媒を用いたアクリル酸の製造方法に関する。詳しくは、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスの気相接触酸化によるアクリル酸製造用触媒およびこの触媒の存在下にアクロレインまたはアクロレイン含有ガスを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクロレインまたはアクロレイン含有ガスの気相接触酸化反応によりアクリル酸を効率よく製造するために種々の改良触媒が提案されている。従来提案されている触媒の大部分はモリブデンおよびバナジウムを主成分とするものである。例えば、特公昭 44-12129 号公報にはモリブデン、バナジウム、タングステンからなる触媒、特公昭 49-11371 号公報にはモリブデン、バナジウム、銅、タングステン、クロムからなる触媒、特公昭 50-25914 号公報にはモリブデン、バナジウムからなる触媒、特開昭 52-85091 号公報にはモリブデン、バナジウム、銅、(アンチモン、ゲルマニウムの少なくとも一種の元素) からなる触媒が記載されている。

【0003】しかしながら、これら従来のモリブデン-バナジウム系触媒は、工業的实施においてアクリル酸の収率が不十分であったり、活性の低下が速く触媒寿命の点において十分満足できるとはいえない。このため、活性および安定性に優れ、長期にわたって高収率かつ安定してアクリル酸の製造を可能とするアクリル酸製造用触

媒の開発が望まれている。

【0004】一方、酸強度 ( $H_0$ ) (以下、単に「酸強度」または「 $H_0$ 」という場合もある) が  $-11.93$  以下の固体酸は通常固体超強酸と呼ばれており、例えば「触媒」第31巻、第7号(1989)第512~518頁に詳しく紹介されている。この文献によれば、超強酸は100%硫酸より強い酸性と定義され ( $H_0 \leq -11.93$ )、炭化水素の分解、異性化、アルキル化、重合、アシル化、脱水、脱水素などの酸触媒反応と称される反応において通常の酸触媒に比べてより穏やかな条件で用いることができると報告されている。しかしながら、このような超強酸が、特にモリブデン-バナジウム系触媒との組合せにおいてアクロレインまたはアクロレイン含有ガスの気相接触酸化反応に有効であることはまったく知られていない。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスの気相接触反応によりアクリル酸を高収率で製造するアクリル酸製造用触媒を提供することである。

【0006】本発明の他の目的は、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスの気相接触反応によりアクリル酸を長期にわたって安定して製造するアクリル酸製造用触媒を提供することである。

【0007】本発明のさらに他の目的は、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスの気相接触反応によりアクリル酸を製造する触媒であって、触媒活性および寿命に優れ、長期にわたって高収率かつ安定してアクリル酸の製造を可能とする新規なアクリル酸製造用触媒を提供することである。

【0008】本発明の別の目的は、上記アクリル酸製造用触媒を用いて効率よくアクリル酸を製造する方法を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らの研究によれば、アクリル酸製造用触媒として一般に知られているモリブデン-バナジウム系複合酸化物に酸強度が  $-11.93$  以下の固体酸を組合せて得られる触媒組成物は、従来の触媒よりも低い温度で高い活性を示し、かつ触媒の安定性に優れていることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、上記諸目的は、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスを気相にて分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより酸化してアクリル酸を製造するための触媒であって、(A) モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする、アクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸製造用複合酸化物、および (B) 酸強度 ( $H_0$ ) が  $-11.93$  以下 ( $H_0 \leq -11.93$ ) の固体酸を含有してなるアクリル酸製造用触媒によって達成される。

【0011】本発明は、成分 (A) が一般式 (1) :



(式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Cuは銅、XはMg、Ca、SrおよびBaよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であり、a、b、c、d、eおよびgはそれぞれMo、V、W、Cu、XおよびOの原子比を示し、 $a=12$ とすると、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 < d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 3$ であり、gは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である) で表される複合酸化物であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はまた、成分 (A) が一般式 (2) :



(式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Cuは銅、XはMg、Ca、SrおよびBaよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、YはTi、Zr、Ce、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Nb、Sn、Sb、PbおよびBiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であ

り、a、b、c、d、e、fおよびgはそれぞれMo、V、W、Cu、X、YおよびOの原子比を示し、 $a=12$ とすると、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 < d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ であり、gは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である) で表される複合酸化物であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はまた、成分 (B) が  $SO_4$  / 周期律表第IV族金属酸化物超強酸であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はまた、周期律表第IV族金属がジルコニウム、チタニウム、ズズおよびハフニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はまた、成分 (B) が  $SO_4$  / 酸化鉄超強酸であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はさらに、成分 (B) が  $SO_4$  / 酸化ケイ素超強酸であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はさらに、成分 (B) が  $SO_4$  / 酸化アルミニウム超強酸であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はさらに、成分 (B) が酸化タングステン、酸化モリブデンまたはタングステン-モリブデン複合酸化物 / 酸化ジルコニウム超強酸であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はさらに、成分

(B) が酸化タングステン / 酸化ズズ、酸化チタン、酸化鉄、またはズズ、チタニウムおよび鉄よりなる群から選ばれる少なくとも2種の元素の複合酸化物超強酸であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はさらに、成分 (B) がリンタングステン酸および / またはそのアルカリ金属塩超強酸であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。本発明はさらに、成分 (A) に対する成分 (B) の割合 (酸化物換算) が  $0.1 \sim 30$  重量 % であるアクリル酸製造用触媒を示すものである。

【0012】上記諸目的はまた、アクロレインまたはア

クロレイン含有ガスを気相にて分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより酸化してアクリル酸を製造する気相接触酸化反応において、該反応を上記いずれか一つに記載のアクリル酸製造用触媒の存在下に行うことよりなるアクリル酸の製造方法によっても達成される。

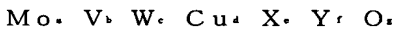
#### 【0013】

【作用】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】成分(A)：成分(A)としては、アクロレインの気相接触酸化反応によるアクリル酸製造用触媒として従来公知のモリブデンおよびバナジウムを必須成分とする複合酸化物触媒のいずれも使用することができる。これらのうち、下記一般式(1)：



(式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Cuは銅、XはMg、Ca、SrおよびBaよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であり、a、b、c、d、eおよびfはそれぞれMo、V、W、Cu、XおよびOの原子比を示し、 $a=12$ とすると、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 < d \leq 6$ (例えば、 $0.1 \leq d \leq 6$ )、 $0 \leq e \leq 3$ であり、gは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である)で表される複合酸化物が好適に用いられる。特に、下記一般式(2)：



(式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Cuは銅、XはMg、Ca、SrおよびBaよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、YはTi、Zr、Ce、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Nb、Sn、Sb、PbおよびBiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であり、a、b、c、d、e、fおよびgはそれぞれMo、V、W、Cu、X、YおよびOの原子比を示し、 $a=12$ とすると、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 < d \leq 6$ (例えば、 $0.1 \leq d \leq 6$ )、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ であり、gは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である)で表される複合酸化物が好適に用いられる。

【0015】これら複合酸化物の調製方法には特に制限はなく従来公知の方法により調製することができる。出発原料としての各元素成分を含有する化合物の種類には特に制限はなく、各元素成分を含有する酸化物または焼成によって酸化物を生成する化合物であればいずれも使用することができる。焼成によって酸化物を生成する化合物としては、水酸化物、金属酸、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、ギ酸塩などを挙げるができる。上記元素成分を2以上含有する化合物も使用することができる。

【0016】通常、これら出発原料としての各元素成分を含有する化合物の所要量を、例えば水性媒体中に適宜溶解し、加熱攪拌した後、蒸発乾固し、更に必要により粉砕することにより目的とする成分(A)の複合物が得

られる。

【0017】成分(B)：成分(B)としての固体超強酸には、前記の「触媒」にも記載のように、硫酸担持超強酸および酸化物担持超強酸が知られており、これらの代表例として次の超強酸(1)～(7)を挙げるができる。

【0018】(1)  $\text{SO}_4$  / 周期律表第IV族金属酸化物超強酸

ここで、周期律表第IV族金属としては、ジルコニウム、チタニウム、スズおよびハフニウムが好適に用いられる。これらは混合して使用することもできる。代表例としては、 $\text{SO}_4$  / 酸化ジルコニウム、 $\text{SO}_4$  / 酸化チタン、 $\text{SO}_4$  / 酸化スズおよび $\text{SO}_4$  / 酸化ハフニウムを挙げることができる。そして、それぞれ $\text{SO}_4$  /  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4$  /  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4$  /  $\text{SnO}_2$  および $\text{SO}_4$  /  $\text{HfO}_2$  と表される。これら超強酸は前記の「触媒」のほか、「Advances in Catalysis」、vol. 37, p. 182-191 (1990)、「Applied Catalysis」、vol. 61, p. 1-25 (1990)などに記載されている。

【0019】これら超強酸の調製方法を、ジルコニウムを例に挙げて説明すると、水酸化ジルコニウムまたは無定形の酸化ジルコニウムを硫酸根含有溶液、例えば硫酸あるいは硫酸水溶液と接触させた後、過剰の硫酸根含有溶液を除去し、次いで乾燥した後、空気または窒素などの不活性ガス雰囲気中で350～800℃、好ましくは400～700℃の温度で1～10時間、好ましくは2～8時間程度焼成することにより $\text{SO}_4$  / 酸化ジルコニウム超強酸が得られる。その他の金属の場合もそれぞれの水酸化物または無定形の酸化物を原料として同様に調製することができる。

【0020】このようにして得られる超強酸においては、硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )が金属酸化物に結合もしくは担持されていると一般に考えられており、前記の「触媒」、「Advances in Catalysis」にも $\text{SO}_4$  / 金属酸化物( $\text{MeO}_x$ )として表示されていることから、本発明において使用する超強酸もこのような表示方法にしたがって表示する。

【0021】(2)  $\text{SO}_4$  / 酸化鉄超強酸

この超強酸は、 $\text{SO}_4$  /  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と表示され、そして前記の「触媒」、「Advances in Catalysis」のほかに、「Chemistry Letters」、p. 1259-1260 (1979)などに記載されている。

【0022】この超強酸は、鉄の水酸化物もしくは無定形の酸化物を硫酸根含有溶液、例えば硫酸または硫酸水溶液と接触させた後、過剰の硫酸根含有溶液を除去し、次いで乾燥した後、空気または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で350～800℃、好ましくは400～6

50℃の温度で1～10時間、好ましくは2～8時間程度焼成して得られる。

【0023】(3)  $\text{SO}_x/\text{酸化ケイ素超強酸}$

この超強酸は、 $\text{SO}_x/\text{SiO}_2$ と表示され、そして前記の「触媒」、「Advances in Catalysis」などに記載されている。

【0024】この超強酸は、シリカゲルを硫黄含有化合物、例えば塩化スルフリルと接触させた後、乾燥し、次いで空気または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で300～600℃、好ましくは350～500℃の温度で1～10時間、好ましくは2～8時間程度焼成して得られる。

【0025】(4)  $\text{SO}_x/\text{酸化アルミニウム超強酸}$

この超強酸は、 $\text{SO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ と表され、そして前記の「触媒」、「Advances in Catalysis」などに記載されている。

【0026】この超強酸は、 $\gamma$ -アルミナまたは水酸化アルミニウムを硫酸根含有溶液、例えば硫酸あるいは硫酸水溶液と接触させた後、過剰の硫酸根含有溶液を除去し、次いで乾燥した後、空気または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で350～800℃、好ましくは400～700℃の温度で1～10時間、好ましくは2～8時間程度焼成して得られる。

【0027】(5) 酸化タングステン、酸化モリブデンまたはタングステン-モリブデン複合酸化物/酸化ジルコニウム超強酸

これら超強酸は、 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 、および $\text{WO}_3-\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ と表される。前記の「触媒」、「Chemistry Letters」、「Advances in Catalysis」のほか、「J. Chem. Soc., Chem. Commun.」p. 1059-1060 (1988)などに記載されている。

【0028】これら超強酸は、水酸化ジルコニウムまたは無定形の酸化ジルコニウムにタングステンおよび/またはモリブデンの化合物を担持し、次いで空気または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で500～1000℃、好ましくは650～850℃の温度で1～10時間、好ましくは2～8時間程度焼成して得られる。

【0029】酸化タングステン、酸化モリブデンまたはタングステン-モリブデン複合酸化物の担持量は通常酸化ジルコニウムの1～40重量%である。

【0030】(6) 酸化タングステン/酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、またはスズ、チタニウムおよび鉄よりなる群から選ばれる少なくとも2種の元素の複合酸化物超強酸

これら超強酸は、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、または $\text{WO}_3/\text{SnO}_2-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$

、 $\text{O}_2$ と表され、そして前記の「触媒」のほか、「Stud. Surf. Soc. Catal.」、vol. 75, p. 2613-16 (1953)に記載されている。

【0031】これら超強酸は、水酸化第二スズ、無定形の酸化第二スズ、水酸化チタン、無定形の酸化チタン、水酸化第二鉄および無定形の酸化第二鉄よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物にタングステン化合物を担持し、次いで空気または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で650～1200℃、好ましくは650～1000℃の温度で1～10時間、好ましくは2～8時間程度焼成して得られる。

【0032】酸化タングステンの担持量は通常酸化スズ、酸化チタンなどの酸化物の1～40重量%である。

【0033】(7) リンタングステン酸および/またはそのアルカリ金属塩超強酸

これら超強酸は $\text{H}_x\text{P}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}$ および $\text{H}_{x-1}\text{A}\cdot\text{P}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}$ （ここで、Aはアルカリ金属（ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウム）であり、 $0 < x < 3$ ）である）と表される。これら超強酸は「Chem. Tech.」November (1993), p. 28-29に記載されている。

【0034】これら超強酸はリンタングステン酸またはそのアルカリ塩を空気または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で350～500℃、好ましくは380～450℃の温度で1～10時間、好ましくは2～8時間程度焼成することにより得られる。

【0035】本発明の成分(B)としては、上記のような各種超強酸を組み合わせて使用することもできる。

【0036】なお、成分(B)としての固体酸のなかには-16.04以下の酸強度( $\text{H}^+ \leq -16.04$ )を示すものもあるが、-16.04より強い酸強度の測定方法は未だ確立されていないので、その値を特定することはできない。しかし、前記の超強酸(1)～(7)はいずれも-11.93より強い酸強度を示すものであり、本発明の成分(B)として有効に使用することができる。

【0037】酸強度( $\text{H}^+$ )：本発明における酸強度は一般に用いられている次のような方法によって測定した。

【0038】測定する試料が白色の場合、試料をベンゼン中に浸漬し、これにpKa値が既知の酸塩基変換指示薬を含むベンゼン溶液を添加し、試料表面の指示薬の酸性色への変化を観察し、酸性色に変色するpKaの最も小さい値を酸強度とする。使用する指示薬は次のとおりである：

指示薬名(pKa)：m-ニトロトルエン(-12.0)、p-ニトロトルエン(-12.4)、p-ニトロクロロベンゼン(-12.7)、m-ニトロクロロベンゼン(-13.2)、2,4-ジニトロトルエン(-1

3. 8)、1, 3, 5-トリニトロベンゼン (-16. 0)。

【0039】また、試料に色がついている場合には、先ず、ガスの排気および導入ラインを有する容器に試料を入れ、空気を十分に排気した後、アンモニアガスを導入し、アンモニアを試料に吸着させる。次に、このアンモニアガスを排気しながら昇温していき、各温度において排気されるアンモニアガスを液体窒素で捕集し、試料重量当りの捕集アンモニア量を測定し、別に酸強度既知の試料にて作成した検量線との対比により酸強度を算出する。

【0040】触媒：本発明の触媒は前記の成分(A)と成分(B)とを含有する。成分(A)に対する成分

(B)の割合(酸化物換算)は通常0. 1~30重量%であり、好ましくは0. 2~20重量%である。成分

(B)の割合が0. 1重量%未満では十分な添加効果が得られず、一方30重量%を超えると活性の低下が認められ、アクロレインからのアクリル酸への選択率が減少し、CO<sub>2</sub>、COへの選択率が増加する。即ち、成分

(B)を単独に使用した場合、アクロレインの転化率およびアクリル酸への選択率が低く、CO<sub>2</sub>、COへの反応が進行し易くなる。よって、成分(B)を単独に本発明に係る気相接触酸化反応等に用いるには好ましくない成分である。

【0041】ところが、成分(B)を、成分(A)に含有させることにより、成分(A)が有するアクロレインからのアクリル酸への選択率および活性を向上させる働きをすることが判った。

【0042】特に、上記の範囲で成分(A)に成分

(B)を含有させる場合には著しい助触媒としての効果を発生するものである。

【0043】成分(A)と成分(B)とを含有する触媒の調製方法については特に制限はなく、任意の方法で調製することができる。例えば、予め各成分の粉体を調製しておき、これら粉体をボールミルなどを用いて均密に混合する方法、成分(A)の調製時の任意の段階で予め調製しておいた成分(B)を分散する方法などを採用することができる。

【0044】触媒の形状については特に制限はなく、ペレット状、球状、円柱状、リング状、タブレット状など任意の形状とすることができる。その平均直径は1~15mm、好ましくは3~10mmである。この際、触媒の強度、粉化度を改善する効果があるとして一般によく知られているガラス繊維などの無機繊維、各種ウイスキーなどを添加してもよい。また、触媒物性を再現性よく制御するために硝酸アンモニウム、セルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ステアリン酸など一般に粉体結合剤として知られた添加物を使用することもできる。

【0045】本発明の触媒はそれ自体単独で使用するこ

とができるが、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、酸化チタン、酸化マグネシウム、アルミニウムスポンジなどの不活性担体に担持して使用することもできる。

【0046】本発明の触媒は300~600℃、好ましくは350~500℃の温度で1~10時間、好ましくは2~8時間程度焼成すればよい。

【0047】気相接触酸化反応：本発明のアクロレインまたはアクロレイン含有ガスの気相接触酸化反応方法には特に制限はなく、この種の反応によく知られた方法によって実施することができる。例えば、1~15容量%、好ましくは4~12容量%のアクロレイン、0. 5~25容量%、好ましくは2~20容量%の酸素、0~30容量%、好ましくは3~25容量%の水蒸気および20~80容量%、好ましくは50~70容量%の窒素などの不活性ガスからなる混合ガスを180~350℃、好ましくは200~330℃の温度、常圧~10気圧の圧力下(もちろん、減圧下でもよい)、好ましくは常圧~8気圧、空間速度(STP)500~20000hr<sup>-1</sup>、好ましくは1000~10000hr<sup>-1</sup>で本発明の触媒と接触させて反応させればよい。

【0048】原料ガスとしては、アクロレイン、酸素および不活性ガスからなる混合ガスはもとよりのこと、プロピレンを直接酸化して得られるアクロレイン含有の混合ガスも、必要に応じて、空気または酸素、更に水蒸気を添加して使用することもできる。このプロピレンを直接酸化して得られるアクロレイン含有混合ガス中に含まれる副生物としてのアクリル酸、アセトアルデヒド、酢酸などの酸化生成物、酸化炭素、プロパン、あるいは未反応のプロピレンなどは本発明で使用する触媒組成物に対しなんら障害をもたらすものではない。

【0049】本発明の方法は固定床式あるいは流動床式のいずれでも実施することができる。

【0050】作用：成分(A)としての一般式(1)で表される複合酸化物触媒の種々の物性変化、例えば表面積や細孔容積の変化、さらには酸性度の変化などについて、活性の低下した触媒と未使用触媒との物理的、化学的差異を検討すると、イソプロピルアルコール分解反応によるプロピレン、アセトンの生成量から求められる酸量および塩基量の変化が触媒性能の経時変化とよい相関関係があることが分かった。イソプロピルアルコール分解反応により求められる酸量はプロピレン生成量に等しく、塩基量はアセトン生成量/プロピレン生成量に等しい。例えば、Mo:V::W:Cu::S:r::: (酸素を除く原子比)の未使用触媒と8000時間にわたりアクロレインの接触気相酸化反応を継続して性能の低下した触媒について表面積や細孔容積を測定したところ未使用の触媒と8000時間反応に供した触媒とはそれぞれBET法による表面積は3m<sup>2</sup>/gおよび2. 8m<sup>2</sup>/gであって大差はなかった。また、細孔容積についても

0. 23 cc/g および 0. 22 cc/g であってこれも大差はなかった。これに対し、イソプロピルアルコール分解反応による酸量および塩基量を測定すると、未使用触媒の酸量 (= プロピレン生成量) は 1 時間あたり 2. 5 ミリモル/g 触媒、塩基量 (= アセトン生成量 / プロピレン生成量) は 0. 5 であるのに比べて、8000 時間反応に供した触媒では酸量は 1 時間あたり 1. 0 ミリモル/g 触媒、塩基量は 0. 8 であって、大幅に酸量が低下し、塩基量が増加しており、活性低下の原因の一つに酸量および塩基量の変化が関係していることが分かった。したがって、イソプロピルアルコール分解反応により酸量および塩基量を求め、これらを比較することにより触媒の寿命もしくは性能の安定性を評価することができる (実施例 20 および比較例 3 参照)。

【0051】本発明の触媒における成分 (B) の作用についてはまだよく分からないが、成分 (B) の強酸性が\*

$$\text{アクロレイン転化率 (\%)} = \frac{(\text{反応したアクロレインのモル数})}{(\text{供給したアクロレインのモル数})} \times 100$$

【0054】

【数 2】

アクロレインへの選択率 (%)

$$= \frac{(\text{生成したアクリル酸のモル数})}{(\text{反応したアクロレインのモル数})} \times 100$$

【0055】

【数 3】

アクリル酸単流収率 (%)

$$= \frac{(\text{生成したアクリル酸のモル数})}{(\text{供給したアクロレインのモル数})} \times 100$$

【0056】固体酸の酸強度は前記の方法により測定した。

【0057】実施例 1

触媒の調製

成分 (A)

水 7500 ml を加熱攪拌しながら、この中にパラモリブデン酸アンモニウム 1050 g、パラタングステン酸アンモニウム 335 g およびメタバナジン酸アンモニウム 348 g を溶解した。別に、水 3000 ml を加熱攪拌しながら、この中に硝酸銅 360 g および硝酸マグネシウム 64 g を溶解した。得られた 2 つの水溶液を混合し、加熱濃縮した後、湯浴上で蒸発乾固し、さらに 120℃ で乾燥した。このようにして得られた乾燥固形物を約 100 メッシュに粉碎して、モリブデン-バナジウム系複合酸化物粉体 (「粉体 (A-1)」) という) を得た。

【0058】成分 (B)

他方、オキシ硝酸ジルコニウム 267 g をイオン交換水に全量溶解させた後、攪拌しながらアンモニア水を pH

\* 反応物質であるアクロレインの触媒への吸着を促進するために触媒活性が高くなり、また成分 (B) は生成物質であるアクリル酸の脱離を促進し、さらには副生成物質である酢酸、マレイン酸などの生成を抑制するため高い収率が得られるものと考えられる。また、成分 (B) は高表面積であり、しかも耐熱性に優れているために、成分 (A) の複合酸化物の安定性に寄与しているものと考えられる。なお、本発明はこのような理論的考察によって制約を受けるものではない。

【0052】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、アクロレイン転化率、アクリル酸への選択率およびアクリル酸単流収率は次の式によって求めた。

【0053】

【数 1】

8 になるまで徐々に添加して水酸化ジルコニウムを生成させた。生成した水酸化ジルコニウムをろ過し、イオン交換水で十分洗浄した後、100℃ で 24 時間乾燥して乾燥水酸化ジルコニウム 155 g を得た。別に、調製した 1 規定の硫酸水溶液に上記の乾燥水酸化ジルコニウムを加え、室温で 24 時間攪拌した後、ろ過し 100℃ で 24 時間乾燥した。得られた粉体を空気気流中 500℃ で 3 時間焼成して、酸強度 -14. 5 の  $\text{SO}_4 / \text{ZrO}_2$  超強酸粉体 (「粉体 (B-1)」) という) を得た。

【0059】粉体 (A-1) に粉体 (B-1) を加え、十分混合した後、押出成型機にて直径 5 mm、長さ 6 mm の円柱状に成型し、400℃ で 6 時間焼成して触媒 (1) を得た。この触媒 (1) の金属元素組成 (酸素を除く原子比、以下同じ) は次のとおりであった。なお、粉体 (A-1) に対する粉体 (B-1) の割合 (酸化物換算、以下同じ) は 4. 0 重量%であった。

【0060】

$\text{Mo}_{0.1} : \text{V}_{0.1} : \text{W}_{0.1} : \text{Cu}_{0.1} : \text{Mg}_{0.1} : - (\text{Zr} : \text{S}_{0.02})$

酸化反応

触媒 (1) 800 ml を直径 25 mm のステンレス製 U 字管内に充填し、アクロレイン 4 容量%、酸素 5 容量%、水蒸気 20 容量% および窒素 71 容量% の混合ガスを導入し、反応温度 220℃、接触時間 1. 8 秒で酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

【0061】比較例 1

触媒の調製

実施例 1 において、粉体 (B-1) を使用することなく粉体 (A-1) のみを用いた以外は実施例 1 と同様にして触媒 (2) を調製した。

【0062】酸化反応

実施例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (2) を



用いた以外は実施例 1 と同様に酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

【0063】実施例 1 と比較例 1 との比較により、本発明の触媒 (1) は比較用の触媒 (2) に比べて触媒活性に優れていることが分かる。

#### 【0064】実施例 2

##### 触媒の調製

水 2500 ml を加熱攪拌しながら、この中にパラモリブデン酸アンモニウム 350 g、パラタングステン酸アンモニウム 44.6 g およびメタバナジン酸アンモニウム 96.6 g を溶解した。別に、水 750 ml を加熱攪拌しながら、この中に硝酸銅 100 g を溶解した。得られた 2 つの水溶液を混合した後、実施例 1 の粉体 (B-1) 20.8 g を添加した。

【0065】このようにして得られた混合液を湯浴上の磁製蒸発器にいれ、これに  $\alpha$ -アルミナからなり、表面積  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、気孔率 40~50% であり、細孔分布については  $500 \mu\text{m}$  以下の細孔径を有する細孔が全体の 90% 以上を占める直径 3~5 mm の球状担体 1000 ml を加え、攪拌しながら蒸発乾固して担体に付着させ、400℃で 6 時間焼成して触媒 (3) を調製した。この触媒 (3) の元素組成は次のとおりであった。なお、ここで触媒組成物から粉体 (B-1) を除いた組成物を粉体 (A-2) とすると、粉体 (A-2) に対する粉体 (B-1) の割合は 4.8 重量%であった。

#### 【0066】

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.02})$

##### 酸化反応

実施例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (3) を用いた以外は実施例 1 と同様に酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0067】実施例 3 および 4

##### 触媒の調製

実施例 2 において、粉体 (B-1) の添加量を変更した以外は実施例 2 の方法に準じて下記の元素組成の触媒 (4) および (5) を調製した。粉体 (A-2) に対する粉体 (B-1) の割合はそれぞれ 19.3 重量%および 0.5 重量%であった。

#### 【0068】触媒 (4)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.01})$

##### 触媒 (5)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.002})$

##### 酸化反応

実施例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (4) または (5) を用いた以外は実施例 1 と同様に酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0069】実施例 5~19

##### 触媒の調製

実施例 2 の方法に準じて下記の元素組成の触媒 (6) ~ (20) を調製した。

##### 触媒 (6)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}\text{Sr}_{0.05} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.02})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 4.7 重量%であった。

#### 【0070】触媒 (7)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}\text{Ti}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.02})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 4.2 重量%であった。

#### 【0071】触媒 (8)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_{0.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.02})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 5.1 重量%であった。

#### 【0072】触媒 (9)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_{0.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Ni}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.01})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 2.0 重量%であった。

#### 【0073】触媒 (10)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}\text{Co}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.02})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 4.7 重量%であった。

#### 【0074】触媒 (11)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.2}\text{S}_{0.01})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 9.2 重量%であった。

#### 【0075】触媒 (12)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.002})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 0.5 重量%であった。

#### 【0076】触媒 (13)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.1} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.01})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 19.2 重量%であった。

#### 【0077】触媒 (14)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_{0.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.1} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.01})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 2.1 重量%であった。

#### 【0078】触媒 (15)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_{0.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Nb}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.01})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 1.8 重量%であった。

#### 【0079】触媒 (16)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Pb}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.02})$

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 3.5 重量%であった。

#### 【0080】触媒 (17)

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_0.8\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Sb}_{0.5} - (\text{Zr}_{0.1}\text{S}_{0.01})$

0.01)

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 2.3 重量%であった。

【0081】触媒 (18)

Mo<sub>0.2</sub>V<sub>0.8</sub>W<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.1</sub> - (Zr

0.1S<sub>0.1</sub>)

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 0.9 重量%であった。

【0082】触媒 (19)

Mo<sub>0.2</sub>V<sub>0.8</sub>W<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.1</sub> - (Zr<sub>0.1</sub>S<sub>0.1</sub>) 10

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 4.6 重量%であった。

【0083】触媒 (20)

Mo<sub>0.2</sub>V<sub>0.8</sub>W<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub> - (Zr<sub>0.1</sub>S<sub>0.1</sub>)

なお、成分 (A) に対する成分 (B) の割合は 7.8 重量%であった。

【0084】酸化反応

\*

\* 実施例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (6) ~ (20) を用いた以外は実施例 1 と同様に酸化反応を行った。結果を表 2 に示す。

【0085】比較例 2

触媒の調製

実施例 2 において、粉体 (B-1) を添加しなかった以外は実施例 2 と同様にして触媒 (21) を調製した。

【0086】酸化反応

実施例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (21) を用いた以外は実施例 1 と同様に酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

【0087】実施例 2 と比較例 2 との比較により、本発明の触媒 (3) は比較用の触媒 (21) に比べて触媒活性に優れていることが分かる。

【0088】

【表 1】

	触媒 番号	アクロレイン 転化率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)	アクリル酸 選択率 (モル%)
実施例 1	(1)	99.0	94.3	95.3
実施例 2	(3)	99.2	95.0	95.8
実施例 3	(4)	99.4	94.0	94.6
実施例 4	(5)	98.9	94.9	96.0
比較例 1	(2)	96.8	91.6	94.6
比較例 2	(21)	96.9	92.0	95.0

【0089】

【表 2】

	触媒 番号	アクロレイン 転化率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)	アクリル酸 選択率 (モル%)
実施例 5	(6)	98.9	94.5	95.6
実施例 6	(7)	99.0	94.5	95.5
実施例 7	(8)	99.1	94.2	95.1
実施例 8	(9)	98.7	94.0	95.2
実施例 9	(10)	98.8	94.1	95.2
実施例 10	(11)	98.6	94.0	95.3
実施例 11	(12)	99.0	94.3	95.3
実施例 12	(13)	99.1	94.2	95.1
実施例 13	(14)	99.4	94.4	95.0
実施例 14	(15)	99.2	94.1	94.9
実施例 15	(16)	99.0	94.3	95.3
実施例 16	(17)	99.0	94.6	95.6
実施例 17	(18)	99.1	94.4	95.3
実施例 18	(19)	98.8	94.1	95.2
実施例 19	(20)	98.6	94.0	95.3

## 【0090】実施例 20

## 酸化反応

実施例 2 の触媒 (3) を用い、実施例 1 と同様の条件下に 8000 時間にわたり酸化反応を行った。8000 時間経過後の反応結果を表 3 に示す。

【0091】また、触媒 (3) に関し、未使用触媒および 8000 時間使用後の触媒の酸量および塩基量をイソプロピルアルコール分解反応により求め、表 3 に示した。

## 【0092】比較例 3

## 酸化反応

\* 実施例 20 において、触媒 (3) の代わりに触媒 (2

30 1) を用いた以外は実施例 20 と同様にして酸化反応を行った。また、触媒 (21) に関し、実施例 20 と同様にして、触媒の酸量および塩基量を求めた。結果を表 3 に示す。

【0093】実施例 20 および比較例 3 との比較により、本発明の触媒 (3) は比較用の触媒 (21) に比べて耐久性に優れていることが分かる。

## 【0094】

## 【表 3】

\*

	触媒 番号	反応 温度 (℃)	アクリル 転化率 (モル%)	アクリル 収率 (モル%)	アクリル 選択率 (モル%)	未使用触媒		8000 時間使用触媒	
						酸量	塩基量	酸量	塩基量
実施例 20	(3)	224	99.2	95.2	96.0	3.0	0.4	2.8	0.5
比較例 3	(21)	239	98.7	92.4	93.6	2.5	0.5	1.0	0.8

## 【0095】実施例21

## 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(3)を用い、接触時間を1.2秒に変更した以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表4に示す。

## 比較例4

## 酸化反応

実施例21において、触媒(3)の代わりに触媒(21)を用いた以外は実施例21と同様に酸化反応を行った。結果を表4に示す。

【0096】実施例21と比較例4との比較により、本発明の触媒(3)は比較用の触媒(21)に比べて高負荷条件下においても優れた活性を示すことが分かる。

## 【0097】実施例22

## 酸化反応

10

\* 実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(3)を用い、原料ガス中のアクロレインおよび窒素の割合をそれぞれ6容量%および6.9容量%に変更した以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表4に示す。

## 【0098】比較例5

## 酸化反応

実施例22において、触媒(3)の代わりに触媒(21)を用いた以外は実施例22と同様に酸化反応を行った。結果を表4に示す。

【0099】実施例22と比較例5との比較により、本発明の触媒(3)は比較用の触媒(22)に比べて原料中のアクロレイン濃度を上げて優れた活性を示すことが分かる。

## 【0100】

## 【表4】

	触媒 番号	アクロレイン 転化率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)	アクリル酸 選択率 (モル%)
実施例21	(3)	98.8	94.5	95.6
比較例4	(21)	96.2	90.9	94.5
実施例22	(3)	99.0	94.4	95.4
比較例5	(21)	96.3	90.7	94.2

\*

## 【0101】実施例23

## 触媒の調製

実施例1の粉体(B-1)の調製の際に、オキシ硝酸ジルコニウムの代わりに四塩化チタンを用い、焼成温度を550℃に変更した以外は粉体(B-1)と同じ方法により酸強度-13.8の $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ 超強酸粉体(「粉体(B-2)」)というのを調製した。この粉体(B-2)を用い、実施例2と同じ方法により触媒(22)を調製した。得られた触媒(22)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-2)の割合は1.5重量%であった。

## 【0102】

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_1\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}-(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$

## 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(22)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

## 【0103】実施例24

## 触媒の調製

実施例1の粉体(B-1)を調製する際、オキシ硝酸ジルコニウムの代わりに塩化第二スズを用い、焼成温度を550℃に変更した以外は粉体(B-1)と同じ方法により、酸強度-12.7の $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ 超強酸粉体(「粉体(B-3)」)というのを調製した。この粉体(B-3)を用い、実施例2と同じ方法により触媒(23)を調製した。この触媒(23)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-3)の割合は5.2重量%であった。

## 【0104】

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_1\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}-(\text{Sn}_1\text{S}_{0.5})$

## 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(23)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

## 【0105】実施例25

## 触媒の調製

実施例1の粉体(B-1)を調製する際、オキシ硝酸ジルコニウムの代わりに塩化ハフニウムを用い、焼成温度

を600℃に変更した以外は粉体(B-1)と同じ方法により、酸強度-13.2の $\text{SO}_3/\text{HfO}_2$ 超強酸粉体(「粉体(B-4)」という)を得た。この粉体(B-4)を用い実施例1と同じ方法により触媒(24)を調製した。この触媒(24)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-1)に対する粉体(B-4)の割合は6.8重量%であった。

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_1\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Hf}, \text{S}_{0.02})$

#### 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(24)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

#### 【0106】実施例26

##### 触媒の調製

実施例1の粉体(B-1)を調製する際、オキシ硝酸ジルコニウムの代わりに硝酸第二鉄を用いた以外は粉体(B-1)と同じ方法により、酸強度-12.7の $\text{SO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 超強酸粉体(「粉体(B-5)」という)を得た。この粉体(B-5)を用い実施例2と同じ方法により触媒(25)を調製した。この触媒(25)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-5)の割合は3.1重量%であった。

#### 【0107】

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_1\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Fe}, \text{S}_{0.02})$

#### 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(25)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

#### 【0108】実施例27

##### 触媒の調製

ケイ酸エチル100gをイオン交換水に溶解し、濃硝酸を数滴加え、攪拌して得られたシリカゲルを100℃で乾燥した後、塩化スルフリルに浸し、その後400℃で焼成して、酸強度-12.7の $\text{SO}_3/\text{SiO}_2$ 超強酸粉体(「粉体(B-6)」という)を得た。この粉体(B-6)を用いて実施例2と同じ方法により触媒(26)を調製した。この触媒(26)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-6)の割合は6.9重量%であった。

#### 【0109】

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_1\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Si}, \text{S}_{0.02})$

#### 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(26)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

#### 【0110】実施例28

##### 触媒の調製

γ-アルミナに5規定の硫酸を接触させた後、600℃で焼成して、酸強度-13.8の $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 超

強酸粉体(「粉体(B-7)」という)を得た。この粉体(B-7)を用いて実施例1と同じ方法により触媒(27)を調製した。この触媒(27)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-1)に対する粉体(B-7)の割合は3.3重量%であった。

#### 【0111】

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_1\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Al}, \text{S}_{0.07})$

#### 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(27)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

#### 【0112】実施例29

##### 触媒の調製

実施例1で得られた乾燥した水酸化ジルコニウムをメタタングステン酸アンモニウムの水溶液に加え、加熱攪拌した後、蒸発乾固し、引続き800℃で焼成して、酸強度-13.8の $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 超強酸粉体(「粉体(B-8)」という)を得た。この粉体(B-8)を用いて実施例2と同様の方法により触媒(28)を調製した。この触媒(28)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-8)の割合は3.2重量%であり、また $\text{ZrO}_2$ に対する $\text{WO}_3$ の担持量は12.5重量%であった。

#### 【0113】

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_1\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Zr}_{0.6}\text{W}_{0.4})$

#### 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(28)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

#### 【0114】実施例30

##### 触媒の調製

実施例29の粉体(B-8)を調製する際、メタタングステン酸アンモニウムの代わりにパラモリブデン酸アンモニウムを用いた以外は粉体(B-8)と同様の方法により、酸強度-12.7の $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 超強酸粉体(「粉体(B-9)」という)を得た。この粉体(B-9)を用い実施例2と同じ方法により触媒(29)を調製した。この触媒(29)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-9)の割合は5.3重量%であり、また $\text{ZrO}_2$ に対する $\text{MoO}_3$ の担持量は11.7重量%であった。

#### 【0115】

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}_1\text{W}_1\text{Cu}_{2.5} - (\text{Zr}, \text{Mo}_{0.1})$

#### 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(29)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

#### 【0116】実施例31

##### 触媒の調製

実施例29の粉体(B-8)を調製する際、乾燥した水

酸化ジルコニウムを使用する代わりに乾燥した水酸化スズを用い、焼成温度を900℃とした以外は粉体(B-8)と同様の方法により、酸強度-12.0の $WO_3/SnO_2$ 超強酸粉体(「粉体(B-10)」)というを得た。この粉体(B-10)を用いて実施例1と同じ方法により触媒(30)を調製した。この触媒(30)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-1)に対する粉体(B-10)の割合は10.8重量%であり、また $SnO_2$ に対する $WO_3$ の担持量は11.5重量%であった。

## 【0117】

$Mo_{0.2}V_{0.8}W_{1.2}Cu_{2.2}Mg_{0.2}-(Sn_{0.2}W_{0.8})$

## 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(30)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

## 【0118】実施例32

## 触媒の調製

実施例29の粉体(B-8)を調製する際、乾燥した水酸化ジルコニウムの代わりに乾燥した水酸化チタンを用い、焼成温度を750℃とした以外は粉体(B-8)と同じ方法により、酸強度-12.4の $WO_3/TiO_2$ 超強酸粉体(「粉体(B-11)」)というを得た。この粉体(B-11)を用いて実施例2と同じ方法により触媒(31)を調製した。この触媒(31)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-11)の割合は7.0重量%であり、また $TiO_2$ に対する $WO_3$ の担持量は14.5重量%であった。

## 【0119】

$Mo_{0.2}V_{0.8}W_{1.2}Cu_{2.2}-(Ti_{0.2}W_{0.8})$

## 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(31)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

## 【0120】実施例33

## 触媒の調製

実施例29の粉体(B-8)を調製する際、乾燥した水\*

\* 酸化ジルコニウムを使用する代わりに乾燥した水酸化鉄を用い、焼成温度を650℃とした以外は粉体(B-8)と同様の方法により、酸強度-12.0の $WO_3/Fe_2O_3$ 超強酸粉体(「粉体(B-12)」)というを得た。この粉体(B-12)を用いて実施例2と同じ方法により触媒(32)を調製した。この触媒(32)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-12)の割合は3.4重量%であり、また $Fe_2O_3$ に対する $WO_3$ の担持量は11.6重量%であった。

【0121】 $Mo_{0.2}V_{0.8}W_{1.2}Cu_{2.2}-(Fe_{0.2}W_{0.8})$

## 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(32)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

## 【0122】実施例34

## 触媒の調製

リタングステン酸をイオン交換水に溶解した後、別に溶解した硝酸セシウムの水溶液を添加し、以下に示す組成の化合物を調製した。

【0123】 $Cs_{2.2}H_{0.2}P_{0.2}W_{1.2}$

この化合物を400℃で焼成して酸強度-12.4の( $Cs_{2.2}H_{0.2}P_{0.2}W_{1.2}$ )超強酸粉体(B-13)を得た。この粉体(B-13)を用いて実施例2と同じ方法により触媒(33)を調製した。この触媒(33)の元素組成は次のとおりであった。なお、粉体(A-2)に対する粉体(B-13)の割合は17.4重量%であった。

30 【0124】 $Mo_{0.2}V_{0.8}W_{1.2}Cu_{2.2}-(Cs_{2.2}H_{0.2}P_{0.2}W_{1.2})_{0.03}$

## 酸化反応

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(33)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表5に示す。

## 【0125】

## 【表5】

	触媒 番号	アクロレイン 転化率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)	アクリル酸 選択率 (モル%)
実施例23	(22)	99.4	94.6	95.2
実施例24	(23)	99.0	94.5	95.5
実施例25	(24)	98.9	94.6	95.7
実施例26	(25)	99.1	95.1	96.0
実施例27	(26)	98.8	94.1	95.2
実施例28	(27)	99.6	94.0	94.4
実施例29	(28)	99.0	94.1	95.1
実施例30	(29)	98.5	94.2	95.6
実施例31	(30)	98.4	94.5	96.0
実施例32	(31)	99.0	94.3	95.3
実施例33	(32)	99.1	94.5	95.4
実施例34	(33)	98.7	94.4	95.6

## 【0126】実施例35

プロピレン（工業用プロピレン（純度94%））5容量、酸素10容量%、水蒸気10容量%および窒素74.8容量%よりなる混合ガスをモリブデンピスマス系触媒の存在下に気相接触酸化反応を行い、得られた反応混合ガスを実施例2で得られた触媒（3）が充填されている反応管に導入し、225℃の温度および接触時間1.2秒で酸化反応を行った。

【0127】反応の結果、触媒（3）に導入された混合ガス中のプロピレン、プロパン、アクリル酸、酢酸などは反応しなかったものとして計算して、アクロレインの転化率は99.2%、アクリル酸への選択率95.4%、アクリル酸への単流収率は94.6%であった。

【0128】これにより、本発明の触媒は、高い活性を有し、アクロレインからアクリル酸を高収率で安定して製造できることが確認された。

## 【0129】

【発明の効果】上述のように、本発明のアクリル酸製造

用触媒は、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスを気相にて分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより酸化してアクリル酸を製造するための触媒であって、

（A）モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする、アクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸製造用複合酸化物、および（B）酸強度（H<sub>0</sub>）が-11.93以下（H<sub>0</sub> ≤ -11.93）の固体酸を含有してなることを特徴とするものである。本発明の触媒は、高い活性を維持することから、高収率でアクリル酸を製造することができる。

【0130】本発明の触媒は、触媒寿命に優れ、長時間その優れた性能を維持することから、長期にわたって安定してアクリル酸を製造することができる。また、長時間使用後も反応温度を著しく上げることなく、反応開始時と同程度の高収率でアクリル酸製造運転を継続することができる。

【0131】本発明の触媒は、低温でも高い活性を示すことから、従来方法に比べて低い反応温度で同程度の収

率をあげることができる。

【0132】本発明の触媒は、高生産性を目的とする高負荷運転条件下においても触媒性能の低下はないことから、長期にわたって高生産性かつ安定的にアクリル酸を\*

\* 製造することができる。

【0133】本発明の方法によれば、効率よく、工業的に有利にアクリル酸を製造することができる。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 青木 幸雄

兵庫県姫路市網干区奥浜字西沖992番地の 10

1 株式会社日本触媒触媒研究所内